

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)3月10日

H 01 C 7/12

2109-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酸化物抵抗体

⑰ 特 願 昭61-198856

⑱ 出 願 昭61(1986)8月27日

⑲ 発 明 者 山 崎 武 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 発 明 者 庄 司 守 孝 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 発 明 者 池 上 昭 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 発 明 者 大 和 田 伸 一 茨城県日立市国分町1丁目1番1号 株式会社日立製作所国分工場内
⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物抵抗体

2. 特許請求の範囲

1. 抵抗率が20~4000Ω・cmの範囲で、電圧-電流特性の直線性が良い、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムを基本成分に酸化アンチモン、酸化珪素、酸化リチウムなどから選ばれた一成分以上を0.01~30モル%添加、焼成して得られる焼結体の少なくとも上下端面に電極が形成される抵抗体において、

前記焼結体の相対密度を70~90%としたことを特徴とする酸化物抵抗体。

2. 特許請求の範囲第1項において、

相対密度70~90%の前記焼結体の焼成後の冷却速度を150℃/h以下にしたことを特徴とする酸化物抵抗体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、遮断器などの開閉サージ吸収に好適

な抵抗体で、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムを基本成分とし、副成分に他の酸化物を含有させ相対密度70~90%の焼結体を用いた直線抵抗体及びその製造に関する。

〔従来の技術〕

直線性抵抗体はオームの法則にしたがう電圧-電流特性をもち、近似的に I (電流) = V (電圧) / C (定数) α で示して α (直線性指数) が1.3以下で、かつ、抵抗の温度係数が正であることが遮断器などの開閉時に発生するサージを吸収するのに大きな効果を示すことがわかっている。

このような直線抵抗体のうち代表的なものは炭素の含有量で抵抗値を制御している酸化アルミニウム-粘土-炭素系がある。この直線抵抗体の製造法の概要は酸化アルミニウム、炭素を主成分とし、これに焼結助剤として粘土や低融点酸化物などを加え、十分に混合する。混合粉には水やポリビニールアルコール水溶液などの適当なバインダを加えて造粒、成形、焼成する。焼成は炭素粉の酸化を防止するため、還元雰囲気中の電気炉中1000

～1500℃で焼結され、抵抗値は炭素粉の含有量、すなわち、炭素粉と炭素粉との接触面積及び炭素粉との密着性などで抑制している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記の従来技術で得られた抵抗体には次のような欠点がある。第一には焼結体の相対密度が50～60%と低いため抵抗値を抑制している炭素粉と炭素粉との密着性が悪いため、放電サージ吸収時に炭素粉と炭素粉との接触面で放電し、放電耐量が小さいこと、第二には抵抗温度係数が負で $-9 \times 10^{-3} \Omega / ^\circ\text{C}$ (20～250℃)と大きいために放電サージを吸収して温度上昇すると抵抗値が低下し、電圧が一定の場合には電流の急激な増加により一層発熱して熱暴走状態におちいることなどの欠点がある。このため、炭素分散型抵抗体を使用する場合には、抵抗体の形状を大きくして、単位体積当りの吸収エネルギーを小さくする方法をとっていた。しかし、この方法では、抵抗体を入れる端子等の容器が大型になり、価格が高くなる。また、遮断器などの機器が大型になるた

め、設置面積も大きくなるなどの問題を生じる。

本発明の目的は酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを基本成分とし、これに酸化アンチモンや酸化珪素、酸化リチウムなどから選ばれた一成分以上を0.01～30モル%添加して得られる焼結体で、かつ、その焼結体は放電サージ耐量の向上及び正の抵抗温度係数をもたせるため、焼結体の相対密度を70～90%にし、さらに、焼成後の焼成冷却速度を150℃/h以下とする酸化物直線抵抗体並びにその製造法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の特徴は酸化亜鉛、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを基本成分とした焼結体から成る酸化物直線抵抗体において、その焼結体の相対密度を70～90%にして高い放電サージ耐量と正の抵抗温度係数とをもたせ、かつ、焼成後の冷却速度を150℃/h以下で徐冷することによつて、電圧—電流特性の直線性を良くし、焼結体の上下両端面に電極を形成したものである。なお、

本発明の電圧—電流特性の直線性指数1.3以下の酸化物直線抵抗体の構造を第7図に示した。さらに、第8図に示すように、得られる酸化物直線抵抗体の中心部付近に孔を設けても良いことはいうまでもない。

発明者らは種々検討の結果、①放電サージ耐量は得られる焼結体の相対密度が70%以下、及び90%以上にすると従来の炭素分散型抵抗体の放電サージ耐量400J/cm²よりも小さくなること、②抵抗の温度係数は放電サージ耐量と同様に、得られる焼結体の相対密度を90%以上にすると従来の炭素分散型抵抗体と同様に負となること、③一方、電圧—電流特性の直線性は焼成後の冷却速度を150℃/h以上にすると直線性指数 α が目値1.3よりも大きくなり、わるくなることなどから遮断器用抵抗体として不適当になることがわかった。

本発明の酸化物直線抵抗体は一般の窯業的製造法で得られる。すなわち、酸化亜鉛に酸化マグネシウム5～40モル%、酸化アルミニウム0.5～

30モル%を加えたものを基本成分とし、さらに、望ましくは、酸化アンチモン、酸化珪素及び酸化リチウムなどから選ばれた一成分以上を0.01～30モル%加えて十分に混合し、これに水及びポリビニールアルコール等の適当なバインダを加え造粒し、金型を用いて成形する。成形体は電気炉を用いて大気中1000～1500℃の温度で焼成後150℃/h以下の冷却速度で徐冷する。ここでの焼成後の徐冷は上記のように、得られる抵抗体の電圧—電流特性の直線性に影響を及ぼす。また、得られる焼結体は相対密度が70～90%になるように、上記の酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの基本成分の最適配合割合や酸化アンチモン、酸化リチウム、酸化珪素などの別成分の最適添加量及びそれに対応する最適焼成温度などを選定してやることが重要である。なぜならば、相対密度は放電サージ耐量及び抵抗温度係数に影響を及ぼすからである。さらに、得られる焼結体中には、ZnO結晶粒よりも高抵抗のZnA₂O₃、HgA₂O₃、Zn₂SiO₄、HgSiO₃、ZnSb₂O₇、Li₂SiO₃な

どの結晶粒を生成させ、かつ、各結晶粒間には、少なくとも、 ZnO 結晶粒よりも抵抗の高い粒界相が形成されていないことである。従つて、酸化ビスマスなどの添加は結晶粒界相などに高抵抗層を形成するため望ましくない。このようにして焼成された焼結体は電極を形成する両端面を研磨し、電気溶射または焼付け法によつて電極を形成する。得られた抵抗体は使用中における沿面放電を防止するため、抵抗体の側面に高抵抗セラミックス層やガラス層を設けても良い。なお、得られた抵抗体は電圧-電流特性に直線性を示すが、非直線性を示す場合には高抵抗の部分（特に、粒界層）を破壊することが有効である。

【実施例】

【実施例1】

酸化亜鉛（ ZnO ）3400g、酸化マグネシウム（ MgO ）101g、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）510gを湿式ボールミルで十五時間混合する。混電粉は乾燥した後、5Wt%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥原料粉に対して7Wt%加え

て造粒する。造粒粉は金型を用いて $\phi 50 \times 15$ mmに成形する。成形体は大気中1300℃、三時間保持した後70℃/hで100℃まで冷却した。得られた焼結体の相対密度は85%であつた。

別に、低融点結晶化ガラスの岩城硝子社製AGF-72ガラス粉（ $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ 系）をエチルセルローズ・ブチルカルビトール溶液に懸濁しておき、これを焼成した焼結体の側面に厚さ50～300 μm になるように塗塗りした。ガラス粉を塗布した焼結体は大気中500℃、三十分間熱処理してガラスを焼付けた。ガラスを形成した焼結体はその両端面をラップマスタで約0.5mmずつ研磨し、トリクロルエチレンで洗浄した。洗浄した焼結体は電溶射法によつて Al 電極を形成して抵抗体とした。この発明品と従来品（炭素分散型抵抗体）との放電サージ耐量、抵抗温度係数、大気中500℃熱処理前後の抵抗値変化率及び電圧-電流特性の直線性指数 α を比較すると第1表となる。

第 1 表

特性	抵抗値 ($\Omega \cdot cm$)	放電サージ耐量 (J/cm^2)	抵抗温度係数 温度範囲 (20-500℃) ($\Omega/^\circ C$)	直線性指数 α 電流範囲 ($3 \times 10^{-4} \sim 80$) (A/cm^2)	大気中500℃で 熱処理前後の 抵抗値変化率 (%)
本発明品	560	850	$+1.2 \times 10^{-3}$	1.01	-2.3
従来品	400	400	-1×10^{-1}	1.10	+50

本発明品は従来品よりも放電サージ耐量が大きく、抵抗温度係数が正で、大気中500℃熱処理前後の抵抗値変化が小さく、かつ、直線性指数が1に近づきすぎていることがわかる。

【実施例2】

抵抗率500～600 $\Omega \cdot cm$ で焼結体の相対密度が60～98%の抵抗体を得るために、酸化亜鉛（ ZnO ）に酸化マグネシウム（ MgO ）5～40モル%、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）0.5～30モル%に変え、さらに酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）、酸化珪素（ SiO_2 ）及び酸化リチ

ウム（ Li_2O ）から選ばれた一成分を0.01～30モル%加え、その配合量を正確に秤量した。秤量した原料粉は実施例1と同様に、混合、造粒、成形して焼成温度を1200～1400℃に変えて三時間保持して大気中で焼成した。焼成後の冷却速度は133℃/hであつた。得られた焼結体は両端面をラップマスタで約0.5mmずつ研磨し、トリクロルエチレン中で超音波洗浄した。洗浄した焼結体は研磨面に Al 溶射電極を形成して抵抗体とした。得られた抵抗体の焼結体の相対密度と抵抗率、放電サージ耐量及び抵抗温度係数との関係を第1図に示す。

第1図から、抵抗体の放電サージ耐量及び抵抗温度係数は焼結体の相対密度に著しく影響されていることがわかる。すなわち、放電サージ耐量は焼結体の相対密度を70%以下及び90%以上にすると400 J/cm^2 以下で従来品（炭素分散型抵抗体）よりも小さくなる。一方、抵抗温度係数は焼結体の相対密度を約95%以上にすると負になり導通器用の抵抗体として好ましくなくなる。

これらのことから、遮断用抵抗体として特に望ましいのは焼結体の相対密度を70~90%にすることである。

〔実施例3〕

酸化亜鉛(ZnO)4880g, 酸化マグネシウム(MgO)400g, 酸化アルミニウム(Al_2O_3)2550g, 酸化珪素(SiO_2)300g, 酸化リチウム(Li_2O)2gを湿式ボールミルで十五時間混合する。混合した原料粉は、実施例1及び2と同様に、造粒、成形して焼成する。焼成方法は1350℃、三時間保持した後、その冷却速度を17℃/hr, 30℃/hr, 60℃/hr, 133℃/hr, 200℃/hr及び300℃/hrに変えて行なつた。得られた焼結体の相対密度は80~85%であつた。焼成した焼結体は両端面をラップマスタで約0.5mmづつ研磨し、トリロルエチレン中で超音波洗浄した。洗浄後の焼結体は研磨面にA₂溶射電極を形成して抵抗体とした。得られた抵抗体の抵抗率は450~5000Ω・cmであつた。得られた抵抗体の焼成後の冷却速度と電

圧-電流特性の直線性指数 α 、放電サージ耐量及び抵抗温度係数との関係を第2図に示す。

第2図から、抵抗体の直線指数 α は焼成後の冷却速度を速くするにしたがつて大きくなり、目標値の1.3以下にするには冷却速度を約150℃/hr以下にする必要がある。また、放電サージ耐量は冷却速度を速くするにしたがつて低下する傾向にあるが、冷却速度の最も速い300℃/hrでも約750J/cm²で従来品(炭素分散型抵抗体)の400J/cm²よりも大きい。一方、抵抗温度係数はいずれも正である。

これらのことから、遮断器用抵抗体として特に望ましいのは焼成後の冷却速度を150℃/hr以下にすることである。

〔実施例4〕

第3図及び第4図は本発明の酸化物抵抗体をSF₆ガス封入して送電用遮断器の投入時に発生するサージを吸収する投入抵抗器及び送電用変圧器の中性点接地抵抗器(NGR)に応用した例を示す。第8図に示した円筒状酸化物抵抗体4は絶

縁棒5を介して第3図の投入抵抗器6及び第4図のNGRに組込み使用している。第3図及び第4図中での7はコンデンサ、8は遮断部、9はブッシング、10はタンク、11は接地端である。

第5図及び第6図は本発明の酸化物抵抗体を用いた場合と従来形抵抗体を用いた場合の遮断器の投入抵抗器及びNGRを比較したものである。

〔発明の効果〕

本発明による酸化物直線性抵抗体は従来抵抗体(炭素分散型抵抗体)に比べて約2.3倍と大きく、電圧-電流特性の直線性が優れ、抵抗温度係数が正でしかも小さく、かつ、500℃での熱処理後の抵抗値変化も小さいため、従来型遮断器の抵抗体がしめる面積を約1/2にすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の酸化物抵抗体の焼結体の相対密度と抵抗率、放電サージ耐量及び抵抗温度係数との関数図、第2図は本発明酸化物抵抗体の焼成後の冷却速度と電圧-電流特性の直線性指数 α 、放電サージ耐量及び抵抗温度係数との

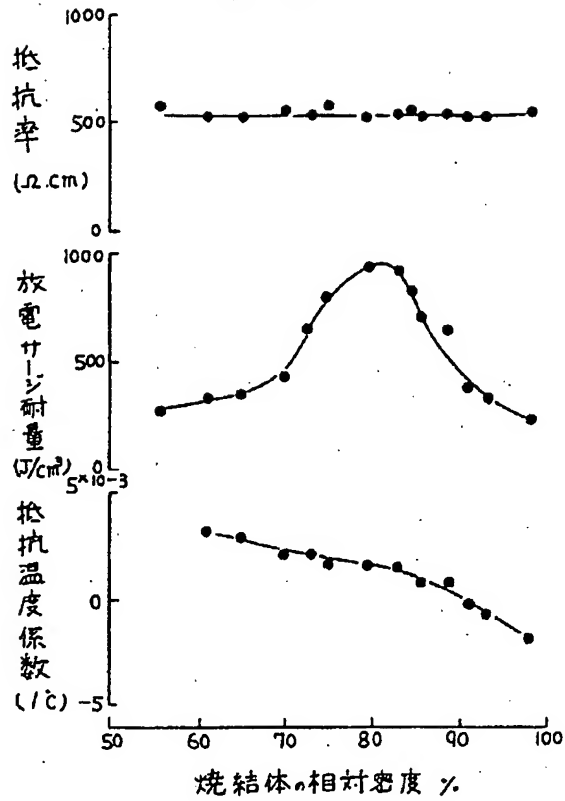
関係図、第3図及び第4図は本発明の酸化物抵抗体を送電用の遮断器及び変圧器用の中性点接地抵抗器に応用した例図、第5図及び第6図は本発明の酸化物抵抗体を用いた場合と従来形抵抗体を用いた場合の遮断器及び中性点接地抵抗器を比較した図、第7図及び第8図は本発明の実施例に係る酸化物抵抗体の断面図である。

1…焼結体。

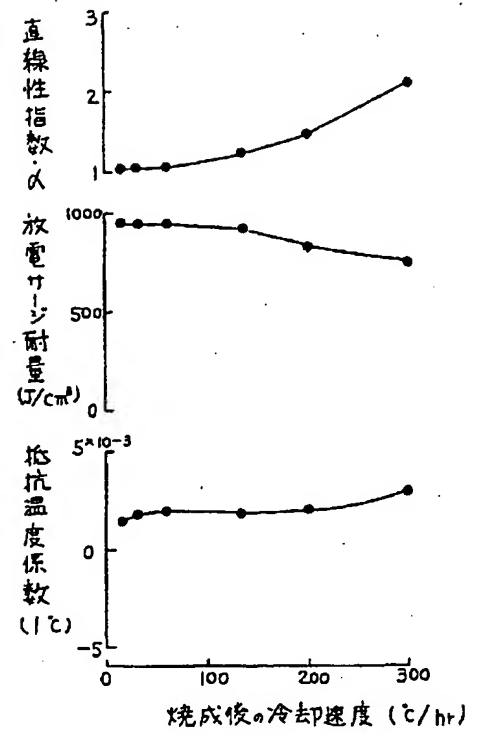
代理人 弁理士 小川勝男



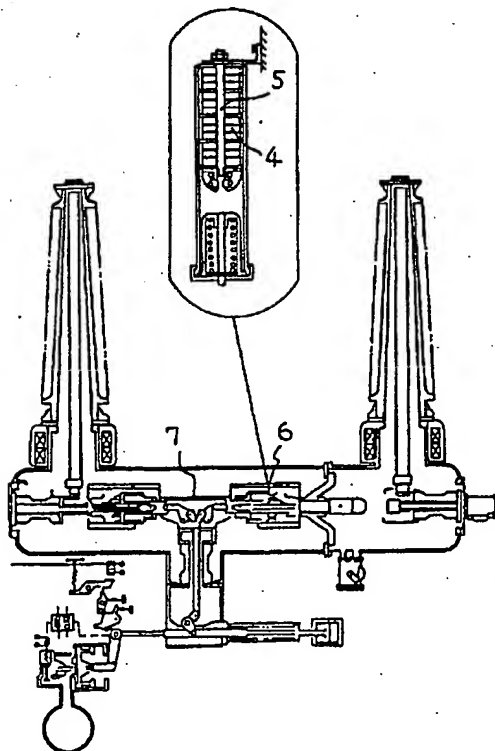
第1図



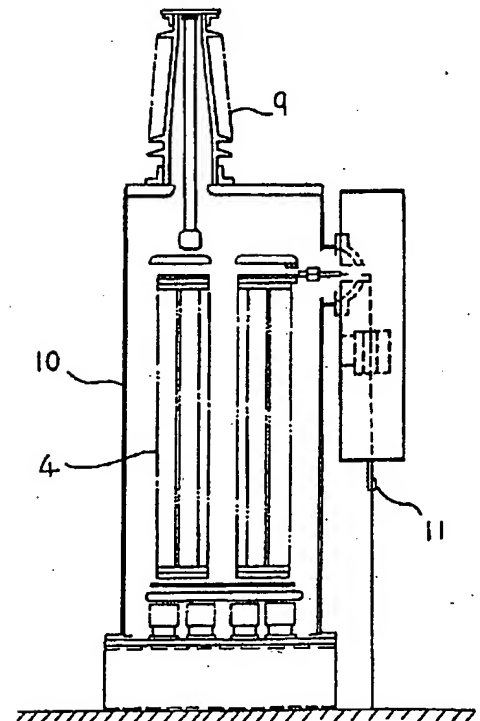
第2図



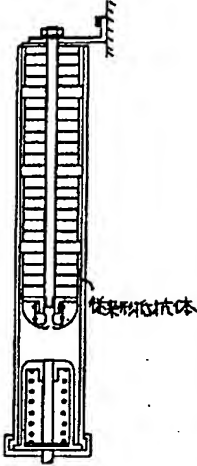
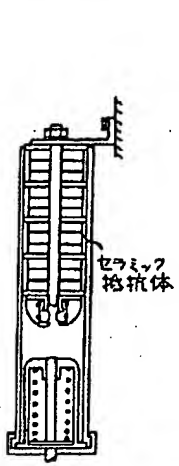
第3図



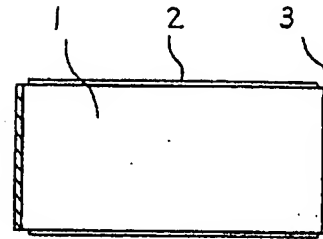
第4図



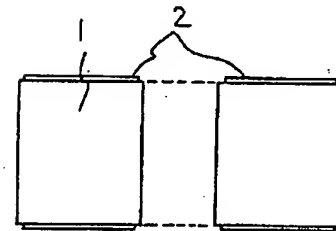
第5図

項目	従来形抵抗体	セラミック抵抗体
構造		
寸法 (高さ)	100%	64%
容積比	100%	55%

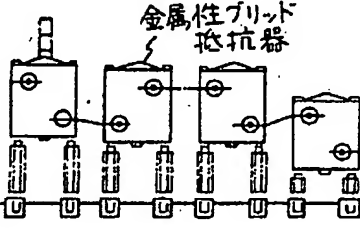
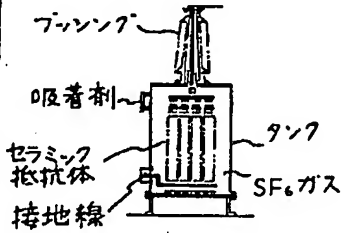


第7図



第8図



第6図

項目	従来形抵抗体 (金属製ブリッド抵抗器)	セラミック抵抗体
構造	 金属性ブリッド抵抗器 (2.9m×5.5m×1.6m)	 プラズマ 吸着剤 セラミック抵抗体 接地線 SF ₆ ガス (3.0m×1.1m×1.1m)
抵抗体の 素子形状		
容積	100%	15%
重量	100%	45%
据付面積	100%	15%